

化 学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 F = 19.0

Na = 23.0 S = 32.1 Cl = 35.5 K = 39.1 Ca = 40.1

Cu = 63.6 Br = 79.9 Ag = 108 I = 127

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

対数： $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 7 = 0.85$

数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

1 次の文を読み、以下の問に答えよ。

フッ素は周期表の(ア)族に属する元素である。(ア)族の元素は(イ)と呼ばれる。フッ素の単体は、全ての単体の中で最強の反応性を持っており、水と激しく反応して(ウ)とフッ化水素を発生する。また、水素とは冷暗所でも激しく反応しフッ化水素を生成する。工業的にはフッ化水素はホタル石を原料として製造されており、半導体製造などで重要な役割を果たしている。歯科分野ではフッ素化合物が広く使われており、フッ化ナトリウム、フッ化スズ(Ⅱ)などは^(A)う蝕(虫歯)予防用に、^(B)フッ化ジアンミン銀溶液は、初期う蝕の進行抑制や知覚過敏症の抑制に使われている。^(C)

生活の中でもフッ素化合物が多く使われている。PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)^(D)は、フッ素樹脂の一つで、「テフロン™」の商品名で広く知られている。PTFEは、熱に強い、粘着性が低い、摩擦力が小さいなどの性質を持つため、フライパンやアイロンなどのコーティングに使われている。また耐薬品性が高いことから、反応性が高い化学薬品が使用される配管等に使われている。このような有機フッ素化合物はPFAS(ペルフルオロアルキル化合物およびポリフル

オロアルキル化合物)と呼ばれている。PFASには1万種以上の化合物が存在し、水や油をはじく、熱に強い、薬品に強いなどの性質を持つ化合物があることから、コーティングのほかに食品の包装紙、消火器に含まれる泡消火剤、絶縁材料など幅広く利用されている。

PFASは分解されにくく、環境中に長期間残留することから「forever chemicals(永遠の化学物質)」と呼ばれている。人体や環境に対しての有害性が指摘されている物質もあり、世界的な環境問題として注目を集めている。PFASの中でもPFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸)、PFOA(ペルフルオロオクタン酸)、PFHxS(ペルフルオロヘキサンスルホン酸)^(F)は環境中で分解されにくく、環境残留性や蓄積性、長期毒性の疑いなどから国際的に製造等が禁止されている。PFOS、PFOA、PFHxSおよびその塩は、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」へ追加されており、わが国でも「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」の第一種特定化学物質に指定され、製造・輸入が原則禁止されている。わが国の水道水中のPFOSとPFOAの合算値を50 ng/L以下とする暫定目標値が定められており、厳密な管理が求められている。

問 1 空欄(ア)～(ウ)に適切な語句を記入せよ。

問 2 下線部(A)のフッ化水素について以下の問いに答えよ。

- (1) 以下の文章中の(エ)および(オ)について，【 】内の語句のうち，いずれか適切な語句を選び，記せ。

「フッ化水素の水溶液はフッ化水素酸と呼ばれる(エ)【強酸・弱酸】である。これは，フッ化水素分子中のフッ素原子と水素原子が(オ)【強く・弱く】結びついているからである。」

- (2) フッ化水素およびフッ素と同族の水素化合物の沸点を表 1-1 に示す。
フッ化水素を除いては分子量が大きい順に沸点が高くなっているが，最も分子量の小さいフッ化水素の沸点が最も高い。この下線部のようになる理由を説明せよ。

表 1-1

化合物	HF	HCl	HBr	HI
沸点(℃)	20	－ 85	－ 67	－ 35

問 3 下線部(B)に用いるホタル石の主成分はフッ化カルシウムである。フッ化カルシウムに濃硫酸を加え加熱したときの反応式を書け。

問 4 下線部(C)のフッ化ナトリウムについて，以下の問いに答えよ。フッ化ナトリウムは塩化ナトリウム型の結晶構造をとる。

- (1) 単位格子に含まれるフッ化物イオン，ナトリウムイオンの数はそれぞれいくつか。
- (2) ナトリウムイオンのイオン半径を 1.1×10^{-10} m，フッ化物イオンのイオン半径を 1.2×10^{-10} m とすると，充填率は何%か。有効数字 2 桁で答えよ。

問 5 下線部(D)のフッ化ジアンミン銀に関して、以下の問いに答えよ。

- (1) ジアンミン銀(I)イオンのように、金属イオンにアンモニア分子のような非共有電子対を持った分子や陰イオンが配位結合したものを何と呼ぶか。
- (2) ジアンミン銀(I)イオンの形は次のうちどれか、記号で答えよ。
(a) 直線形 (b) 折れ線形 (c) 正三角形 (d) 正方形

問 6 下線部(E)の PTFE (ポリテトラフルオロエチレン)は付加重合によって合成され、炭素とフッ素のみからなる高分子化合物である。

- (1) PTFE の単量体(モノマー)の構造式を書け。
- (2) 平均重合度 1.2×10^4 の PTFE の平均分子量を有効数字 2 桁で求めよ。

問 7 下線部(F)の PFH_xS(ペルフルオロヘキサンスルホン酸)について、以下の問いに答えよ。

- (1) ペルフルオロヘキサンの簡略化した構造式は次の通りである。
$$\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_3$$

ペルフルオロヘキサンの構造異性体は何種類あるか。
- (2) スルホ基の示性式を書け。
- (3) ペルフルオロヘキサンスルホン酸は、(1)のペルフルオロヘキサンのフッ素原子のうち 1 つがスルホ基に置換された化合物である。
 - (a) スルホ基の結合する位置の違いにより生じる構造異性体(位置異性体)は何種類あるか。
 - (b) (a)のうちで鏡像異性体を持つものは何種類あるか。

2

次の文を読み、以下の問に答えよ。

2024年のパリでのオリンピック・パラリンピックではわが国の選手の活躍が話題となったことは記憶に新しい。オリンピック・パラリンピックでは金・銀・銅のメダルが授与される。銀と銅のメダルはそれぞれ銀、銅を主成分とする合金から作られており、金メダルは純金ではなく、銀メダルの素材の上に金めっきをして作られている。

金・銀・銅はいずれも同じ11族に属する金属元素であり、これらはいずれも固体状態で同じ結晶構造をとり、優れた展性と延性をもつ。金は貴金属であり、^(A)古くから貨幣や装飾品などに用いられてきた。^(B)金はほとんどの酸に侵されないが、強い【酸化・還元】力を持つ王水には溶解する。銀も同様に貨幣や装飾品などに^(C)用いられる。^(D)

銅は汎用の金属材料として我々の身の回りにも多く用いられており、わが国の貨幣にも銅の合金である黄銅、青銅などが用いられている。^(E)上に述べた銅メダルにも黄銅の一種が使われている。高純度の銅(純銅)は銅鉱石を還元して得られた不純物を含む銅(粗銅)を電解精錬と呼ばれる手法で精製して得られる。^(F)図2-1はこの電解精錬のしくみを示している。

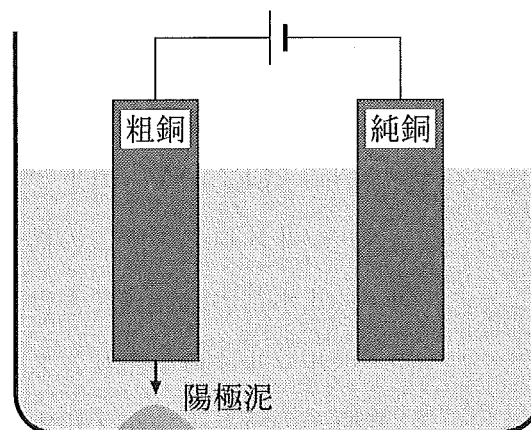


図2-1

ある種の銀および銅化合物の水溶液ではアルデヒドとの反応で特徴的な反応を示す。アンモニア性硝酸銀水溶液はアルデヒドを加えて緩やかに加熱すると銀の単体が生成し、反応容器内壁に銀が生じ鏡ようになる銀鏡反応を示す。^(G)硫酸銅(Ⅱ)水溶液と酒石酸ナトリウムカリウムのアルカリ性水溶液を混合した溶液はアルデヒドを加えて緩やかに加熱すると沈殿物を生じる。^(H)

また、銀イオンを含む水溶液を塩化ナトリウム水溶液に加えると、塩化銀の白色沈殿を生じる。塩化銀は水にはわずかししか溶けないが、アンモニア水に対してはよく溶解する。^(I)

問 1 下線部(A)の結晶構造の名称を答えよ。また、この結晶構造において、原子 1 個に接している他の原子の数(配位数)はいくつか。

問 2 下線部(B)について、以下の問いに答えよ。

- (1) 展性と延性の違いを説明せよ。
- (2) 金属がこれらの性質に優れる理由を 40 字以内で述べよ。

問 3 以下の問いに答えよ。

- (1) 下線部(C)について、【 】内の語句のうち、いずれか適切な語句を選び、記せ。
- (2) 下線部(D)の王水は(ア)と(イ)を(ウ)対(エ)の体積比で混合して得られる。ア、イは物質名を、ウ、エは数値を答えよ。

問 4 下線部(E)について、黄銅、青銅の主な成分元素を元素記号で答えよ。

問 5 下線部(F)について、以下の問いに答えよ。

- (1) この手法で発生する陽極泥にはどのような金属元素が含まれるか。代表的な元素 2 つを元素記号で記せ。
- (2) この過程において、2.4 A の電流を 2.0×10^3 秒通電したところ、粗銅が 1.7 g 減少した。流した電流は全て電解精錬での銅の析出に使われたと仮定して、析出した純銅の質量(g)を求めよ。また、粗銅の純度(銅の含有率)を質量パーセント(%)で答えよ。計算過程を示して有効数字 2 桁で答えよ。

問 6 アセトアルデヒドを用いた場合の下線部(G)の反応式を示せ。

問 7 下線部(H)について、以下の問いに答えよ。

- (1) 硫酸銅(Ⅱ)水溶液と酒石酸ナトリウムカリウムアルカリ性水溶液を混合した溶液の名称を答えよ。
- (2) 下線部(H)の反応で生じる沈殿物の化学式を答えよ。

問 8 下線部(I)について、塩化銀の飽和水溶液は①式のような平衡状態にある。

25℃における塩化銀の溶解度積 K_{sp} は②式で表される。



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2 \quad \cdots \textcircled{2}$$

一方、塩化銀はアンモニア水に対してよく溶解し、③式のような平衡状態となり、その 25℃における平衡定数 K は④式で表される。

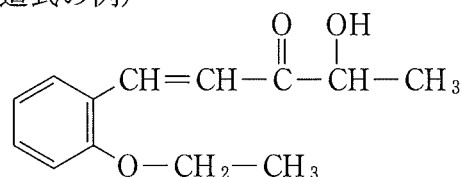


$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 2.0 \times 10^7 (\text{mol/L})^{-2} \quad \cdots \textcircled{4}$$

25℃において 1.0 mol/L のアンモニア水 1.0 L に溶解させることができる塩化銀の物質量 (mol) の最大値を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、アンモニア水中でのアンモニアの電離および塩化銀の溶解によるアンモニア水の体積変化は無視できるものとする。

3 次の文を読み、以下の問に答えよ。ただし、構造式は例にならって記せ。

(構造式の例)



う蝕^{しよく}(虫歯)は、口腔内(口の中)に生息する細菌であるミュータンスレンサ球菌(以下、ミュータンス菌と呼ぶ)が主な原因菌として知られている。ミュータンス菌は、口腔内で飲食物に含まれるスクロース(ショ糖)を酵素の作用によってグルコース(ブドウ糖)と ア ^(A) に分解し、グルコースから水溶性および非水溶性^(B)のグルカン(グルコースの重合体)を合成する。非水溶性グルカンは粘着性が高く、ミュータンス菌などの口腔細菌とともに歯の表面に塊となって付着して歯垢^{しこう}(プラーク)を形成する。歯垢内では、產生された単糖から乳酸発酵によって乳酸^(C)などの有機酸が作られる。歯の表面を覆うエナメル質は、主にヒドロキシアパタイト^(D)でできており、ミュータンス菌が生成した有機酸によって歯垢内の pH が 5.4~5.5 以下になると、エナメル質表層が溶かされ、これがう蝕の始まりである。

糖質の 1 種であるキシリトール^(E) C₅H₁₂O₅ はスクロースと同程度の甘味を示すが、う蝕の原因になりにくい非う蝕性甘味料として知られ、ガムや歯磨き粉などに配合されている。キシリトールの非う蝕性は以下のように説明される。①キシリトールはミュータンス菌によって分解されないため、下線部(C)のような有機酸を作らない。②口に入れると甘味により味覚が刺激されるため唾液分泌を促進し、口腔内の酸を中和する。③ミュータンス菌はエネルギーを使ってキシリトールを菌体内に取り込むが、エネルギー源として利用できないために菌体外に排出することになる。この過程を繰り返すことでエネルギーが無駄使いされ(無益回路)、ミュータンス菌の増殖や歯垢の形成が部分的に抑えられる。

問 1 下線部(A)について、以下の問に答えよ。

- (1) ア に該当する単糖類の名称を答えよ。
- (2) ア は、水溶液中では、六員環構造、五員環構造、鎖状構造をとり、これらが平衡状態で存在している。また、六員環構造と五員環構造の ア には、それぞれ α 型と β 型がある。図 3-1 は、ア の β 型の五員環構造および鎖状構造の構造式を示している。図中の い ~ は に該当する適切な部分構造を構造式で書け。

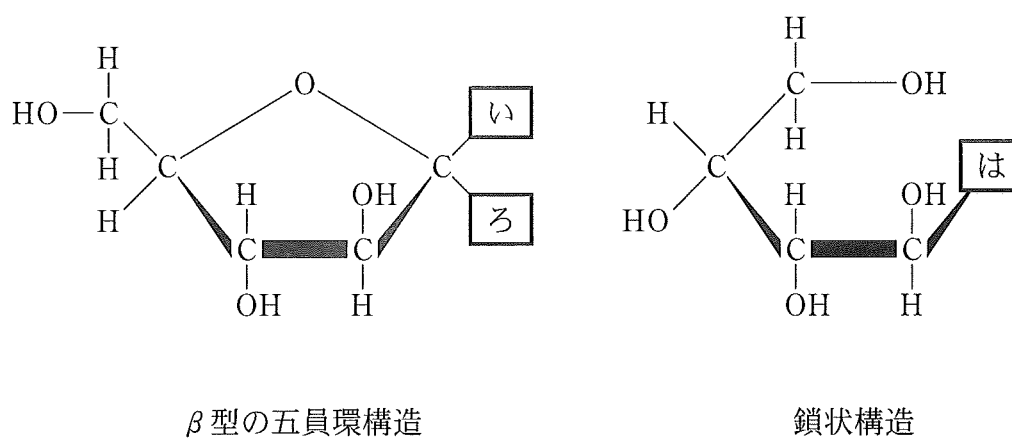


図 3-1

問 2 下線部(B)について、水溶性グルカンはグルコースが主に α -1, 6-グリコシド結合によりつながった構造からなる。次の化合物のうち、 α -1, 6-グリコシド結合をもつものをすべて記号で選べ。

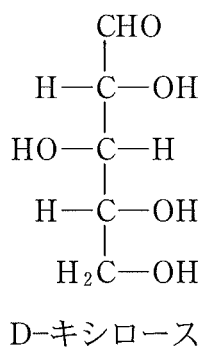
- (a) デンプン (b) セルロース (c) セロビオース
(d) マルトース (e) トレハロース (f) グリコーゲン

問 3 下線部(C)について、乳酸発酵によってグルコースから有機化合物として乳酸のみが生成する場合の反応式を示せ。乳酸は示性式で示すこと。

問 4 下線部(D)について、ヒドロキシアパタイトの化学式(組成式)は $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_x(\text{OH})$ で表される。x に該当する数値(整数)を答えよ。

問 5 下線部(E)のキシリトールについて、以下の問いに答えよ。

- (1) キシリトールは、D-キシロースを還元して得られる糖アルコールである。D-キシロースの構造式(鎖状構造)は下図の通りである。キシリトール $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ の構造式(鎖状構造)をこれにならって示せ。



- (2) キシリトールには鏡像異性体が存在するか。存在する場合には、(1)の解答に対する鏡像異性体の構造式を示し、存在しない場合にはその理由を記せ。

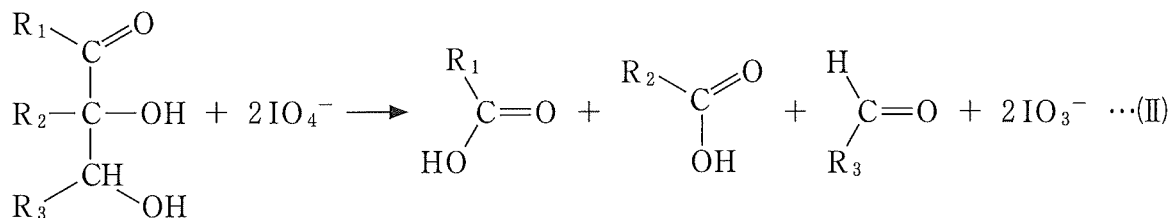
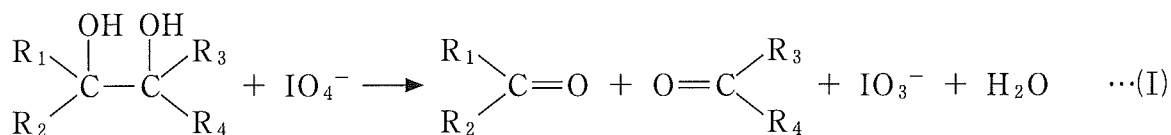
問 6 次の物質のうち、銀鏡反応を示すものをすべて選び、記号で答えよ。

- | | | |
|------------|------------|-----------|
| (a) グルコース | (b) スクロース | (c) ラクトース |
| (d) トレハロース | (e) キシリトール | (f) デンプン |

問 7 キシリトールの定量を、以下のような過ヨウ素酸酸化を利用して行った。

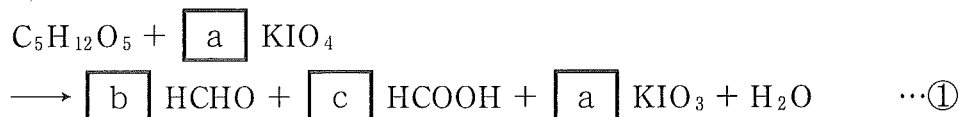
「キシリトールを含む試料 S を蒸留水に溶かして 100 mL とした。この溶液 10 mL を正確にはかり取り、約 0.012 mol/L 過ヨウ素酸カリウム KIO_4 の硫酸酸性溶液 50 mL を加え、15 分間加熱した。冷却後、ヨウ化カリウム 2.5 g を加え、直ちに密栓してよく振り混ぜ、5 分間放置した。遊離したヨウ素を 0.10 mol/L チオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を用いて、デンプン溶液を指示薬として滴定した。試料溶液の代わりに蒸留水を用いて同様な方法を行った。」

糖類のように、隣接するヒドロキシ基をもつ炭素鎖は過ヨウ素酸 (HIO_4) または過ヨウ素酸塩によって酸化的に開裂され、カルボニル化合物を生成する (式 I)。酸化的開裂は、ヒドロキシ基がカルボニル基に隣接している場合にも起こる (式 II)。

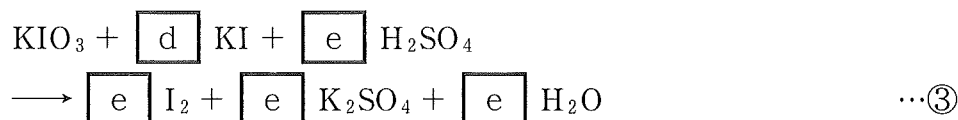
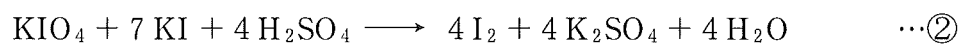


ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は炭化水素基または水素である。

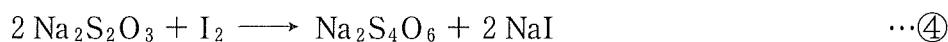
したがって、キシリトール $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$ が過ヨウ素酸カリウム KIO_4 によって完全に酸化されたときの反応式は①式で示される。



過剰量の KIO_4 および生成したヨウ素酸カリウム KIO_3 は、それぞれ②式および③式のようにいずれも KI と反応して I_2 を遊離する。



遊離した I_2 はチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ と④式のように反応する。



よって、この滴定において、キシリトール 1 mol に対して実質的に $\boxed{\text{f}}$ mol のチオ硫酸ナトリウムが消費されることになる。

- (1) 空欄 a ~ f に該当する係数や数値を整数で答えよ。なお、係数が 1 の場合は 1 と記入せよ。
- (2) この滴定の終点はどのような色の変化で判定されるか。
- (3) この滴定において、試料 S を用いた場合に 0.10 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 6.7 mL を要し、蒸留水を用いた場合に 16.3 mL を要した。与えられた試料 S に含まれていたキシリトールの質量 (g) を有効数字 2 桁で求めよ。